

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 283 731
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 88102522.5

(51)

Int. Cl.⁴: C08L 35/06 , C08L 25/04

(22)

Anmeldetag: 20.02.88

(30)

Priorität: 25.02.87 DE 3706016

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.09.88 Patentblatt 88/39

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL

(71)

Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72)

Erfinder: Bronstert, Klaus, Dr.
Gartenstrasse 26
D-6719 Carlsberg(DE)
Erfinder: Schwaben, Hans-Dieter, Dr.
Lindenstrasse 3
D-6721 Frelsbach(DE)
Erfinder: Echte, Adolf, Dr.
Leuschnerstrasse 42
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54)

Mit funktionalisierten Polymeren schlagzäh modifizierte Thermoplaste und deren Verwendung zur Herstellung von Formteilen.

(57)

Die Erfindung betrifft schlagzäh modifizierte Thermoplastmischungen aus den Komponenten A, B und gegebenenfalls C, bestehend aus:

A) 99 bis 60 Gewichtsprozent einer polymeren Hartmatrix aus

a1) 60-99,5 Gewichtsprozent eines einpolymerisierten Vinylaromaten,

a2) 0,5-20 Gewichtsprozent eines einpolymerisierten ungesättigten Carbonsäureanhydrids und

a3) 0-35 Gewichtsprozent eines einpolymerisierten Alkenylnitrils,

B) 1 bis 40 Gewichtsprozent einer polymeren Weichkomponente aus:

b1) 100-60 Gewichtsprozent eines einpolymerisierten Monomeren aus der Gruppe der 1,4-Diene

und

b2) 0-40 Gewichtsprozent eines einpolymerisierten Vinylaromaten, sowie

C) ggf. üblichen Zusatzstoffen, in üblichen Mengen, wobei die Polymeren der Weichkomponente B endständig mit Aminogruppen versehen sind, und die Verwendung der schlagzäh modifizierten Thermoplastmischung zur Herstellung von Formteilen.

EP 0 283 731 A1

Mit funktionalisierten Polymeren schlagzäh modifizierte Thermoplaste und deren Verwendung zur Herstellung von Formteilen

Die Erfindung betrifft schlagzäh modifizierte Thermoplastmischungen. Derartige Mischungen werden zur Herstellung von Formteilen verwendet.

Zur Schlagzähmodifizierung von Styrol-Acrylnitril-Copolymeren wird eine Weichphase zugemischt, die üblicherweise in einer mehrstufigen Emulsionspolymerisation hergestellt wird. Dies ist bekannt und z.B. in der Publikation von C.B. Bucknall "Toughened Plastics", Applied Science Publishers Ltd., London, 1977, insbesondere Seiten 90ff beschrieben.

Die hierzu nötigen Emulsionspolymerisate sind aufwendig, teuer und nur schwer reproduzierbar herzustellen, wobei insbesondere die mangelnde Gleichmäßigkeit der Pflöpfhülle in verschiedenen Ansätzen zu Schwankungen in der Produktqualität führen kann.

Damit stellt sich die Aufgabe, eine Weichkomponente zu finden, die einfach, preisgünstig und gut reproduzierbar herzustellen ist und mit der die Thermoplastkomponente schlagzäh modifiziert werden kann.

Diese Aufgabe wurde durch Bereitstellung einer Thermoplastmischung gemäß Patentanspruch 1 gelöst.

Nachfolgend werden der Aufbau der erfindungsgemäßen Thermoplastmischungen sowie das zu ihrer Herstellung verwendete Verfahren und die erforderlichen Ausgangsstoffe und Hilfsmittel beschrieben.

Die Thermoplastmischungen enthalten die Komponenten A, B und gegebenenfalls C. Bevorzugte Thermoplastmischungen bestehen aus den Komponenten A und B. Die Mischungen können noch übliche Zusatzstoffe als Komponente C in üblichen Mengen enthalten.

Die polymere Formmasse besteht, jeweils bezogen auf die Summe der Gewichte aus A und B:

20

A) 99-60, bevorzugt 95-65, Gew.% einer polymeren Hartmatrix

Die polymere Hartmatrix kann einpolymerisiert enthalten, bezogen auf A, die folgenden Sorten und Mengen an Monomeren

25

a1) 60-99,5, bevorzugt 65-99 Gew.%,

a2) 0,5-20, bevorzugt 0,5-10 Gew.%

außerdem kann die Hartmatrix enthalten die Monomeren

a3) 0-35, bevorzugt 0 bis 30 Gew.%.

30

B) 1-40, bevorzugt 5 bis 35, Gew.% einer polymeren Weichkomponente

Die polymere Weichkomponente kann einpolymerisiert enthalten die Monomeren, bezogen auf B

b1) 100-60, bevorzugt 100-70 Gew.%,

35

b2) 0-40, bevorzugt 0 bis 30 Gew.%.

Bezogen auf 100 Gewichtsteile der Summe der Komponenten A und B kann die polymere Formmasse 0 bis 30, bevorzugt 0-25 Gewichtsteile der Komponente C, das sind übliche Zusatzstoffe, enthalten.

Im einzelnen besteht die Formmasse aus

40

Komponente A

Sie enthält

a1) mindestens ein vinylaromatisches Monomeres mit 8 bis 12 C-Atomen. Vorzugsweise wird ausschließlich Styrol verwendet. Außerdem enthält sie

a2) ein mit a1) copolymerisierbares ungesättigtes Carbonsäureanhydrid. Vorzugsweise wird Maleinsäureanhydrid verwendet. Als weitere Comonomere

a3) können mindestens ein Alkenylnitril anwesend sein. Vorzugsweise wird Acrylnitril eingesetzt.

Das Molekulargewicht der Komponente A liegt im Bereich zwischen 50 000 und 400 000 g/mol, bevorzugt zwischen 100 000 und 300 000 g/mol bestimmt aus Messungen der Grenzviskosität und berechnet nach der Mark-Houwink-Gleichung.

Die polymere Masse wird durch eine an sich bekannte radikalische Polymerisation in Masse, Lösung oder Suspension hergestellt. Diese Verfahren sind dem Fachmann bekannt (vgl. z.B. US-A 4 551 510 und B.C. Trivedi und B.M. Culbertson in der Publikation "Maleinic Anhydride" Chapter 9, 10 und 11, Plenum

Press, New York [1982]), so daß es weiterer Erläuterungen nicht bedarf. Bei ihrer Herstellung können die üblichen Radikalstarter, wie z.B. organische Peroxide oder Azoverbindungen, ferner die üblicherweise eingesetzten Molekulargewichtsregler, wie Merkaptane, außerdem Stabilisatoren etc. eingesetzt werden.

5

Komponente B

Sie enthält

b1) als Ausgangsmonomer mindestens ein 1,3-Dien. Vorzugsweise wird ausschließlich Butadien
10 verwendet. Als weitere Ausgangscomonomere können

b2) Monovinylaromaten, vorzugsweise Styrol, eingesetzt werden.

Die Thermoplastkomponente B muß mit Aminogruppen terminiert sein.

Die polymere Komponente B wird hergestellt z.B. durch anionische Polymerisation von Butadien und
15 Abbruch mit 1,5-Diazabicyclo[3,1,0]hexan. Das Verfahren ist in der EP-A-211 395 ausführlich beschrieben, so daß eine zusätzliche Beschreibung hier entfallen kann.

Das Molekulargewicht der Komponente B liegt im Bereich zwischen 30000 und 400000 g/mol (Gewichtsmittel), vorzugsweise zwischen 50000 und 300000 g/mol, insbesondere zwischen 60000 und 250000 g/mol, bestimmt mittels Gelparmerationschromatographie.

Bevorzugt als polymerer Ausgangsstoff für die Komponente B sind Homopolybutadiene bzw. Blockco-
20 polymerisate des Butadiens mit einem Anteil von bis zu 40 Gew.% Styrol. Der Übergang zwischen den Blöcken kann scharf oder verschmiert sein.

Komponente C

25

Als Zusatzstoffe bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen können, wie dem Fachmann bekannt, Mineralöle, Antistatika, Flammenschutzmittel, Pigmente, Stabilisatoren und andere die Gebrauchseigenschaften verbessernde übliche Zuschläge in Mengen von 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 25 Gew.%, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Summe aus den Komponenten A und B, eingesetzt werden.

30 Die Herstellung der Mischungen kann durch beliebige Einrichtungen, die eine homogene Durchmischung der Komponenten A und B in der Schmelze erlauben, wie z.B. Walzwerke, Knetter oder Extruder, erfolgen. Dabei können beide Komponenten, gegebenenfalls auch die Komponente C, vorher gemischt oder getrennt dosiert werden. Die Herstellungstemperatur liegt zwischen 150 und 350°C, vorzugsweise zwischen 200 und 300°C.

35 Möglich, aber weniger bevorzugt, ist auch das Mischen der Lösungen der Komponente A und B, gefolgt von einer anschließenden Entfernung des Lösungsmittels.

Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsversuche sollen die Erfindung näher erläutern, ohne jedoch ihre Breite zu schmälern. Es wurden jeweils 10 Gew.% der Komponente B und 90 Gew.% der Komponente A verwendet.

40 In den Beispielen 1 bis 3 wurde ein Zweiblockcopolymeres aus 9 Gew.% Styrol und 91 Gew.% Butadien mit scharfem Blockübergang und einem Molekulargewicht (GPC-Mittel) von 75000 g/mol eingesetzt, bei dem das Polybutadienende mit einer 1,3-Propylendiaminendgruppe gemäß deutscher Patentanmeldung P 35 27 909 [EP-Anm.Nr. 86110539.3] Beispiel 3 modifiziert war.

In den entsprechenden Vergleichsversuchen (VV) wurden als Komponente B ein nicht funktionalisiertes
45 Homopolybutadien mit einer Lösungsviskosität von 130 ml/g (5 gew.%ig in Toluol bei 25°C) eingesetzt.

Die Polymeren der Komponente A sind in den Beispielen näher spezifiziert.

Die Herstellung der Formmassen erfolgte auf einem Zweisechneckenextruder ZSK 30 der Fa. Werner und Pfleiderer bei Temperaturen zwischen 250 und 300°C. Die als Polymerstränge austretenden Formmas-
50 sen wurden im Wasserbad abgekühlt, dann granuliert, getrocknet und anschließend gemäß folgender Normen geprüft:

1. die Lochkerbschlagzähigkeit aKL in kJ/m² nach DIN 53753
2. die Schlagzähigkeit aN in kJ/m² nach DIN 53453
3. die Reißfestigkeit RF in N/mm² nach DIN 53455

55

Beispiel 1 und Vergleichsversuch 1

Als Komponente A wurde hier ein Terpolymerisat aus 75 Gew.-Teilen Styrol, 24 Gew.-Teilen Acrylnitril und einem Gew.-Teil Maleinsäureanhydrid mit einer Viskositätszahl VZ von 76 (0,5 gew.-%ig in Dimethylformamid - DMF - bei 25°C) eingesetzt.

Beispiel 2 und Vergleichsversuch 2

Hier wurde als Komponente A ein Copolymeres aus 94,5 Gew.-Teilen Styrol und 5,5 Gew.-Teilen Maleinsäureanhydrid mit einer VZ von 79 (0,5 gew.-%ig in DMF bei 25°C) eingesetzt.

Beispiel 3 und Vergleichsversuch 3

Hier wurde als Komponente A ein Copolymeres aus 99 Gew.-Teilen Styrol und einem Gew.-Teil Maleinsäureanhydrid mit einer VZ von 70 (0,5 gew.-%ig in DMF bei 25°C) eingesetzt.

Tabelle

aKL (kJ/m²) aN (kJ/m²) RF (N/mm²) aKL (kJ/m²) des nicht modifizierten Thermoplasten

Bsp. 1	10,5	18,4	49,0	3,1
VV. 1	4,3	6,2	37,4	3,1
Bsp. 2	5,3	11,3	40,4	2,7
VV. 2	4,7	7,9	26,3	2,7
Bsp. 3	6,3	14,6	35,5	2,8
VV. 3	5,7	9,3	29,7	2,8

Ansprüche

1. Schlagzäh modifizierte Thermoplastmischungen aus den Komponenten A, B und gegebenenfalls C, bestehend aus:

A) 99 bis 60 Gewichtsprozent, bezogen auf die Summe aus A und B, einer polymeren Hartmatrix, bestehend aus

a1) 60-99,5 Gewichtsprozent eines einpolymerisierten Vinylaromaten,

a2) 0,5-20 Gewichtsprozent eines einpolymerisierten ungesättigten Carbonsäureanhydrids und

a3) 0-35 Gewichtsprozent eines einpolymerisierten Alkenylnitrils, wobei die Gewichtsprozente jeweils bezogen sind auf die Summe aus a1, a2 und a3,

B) 1 bis 40 Gewichtsprozent, bezogen auf die Summe aus A und B, einer polymeren Weichkomponente, bestehend aus

b1) 100-60 Gewichtsprozent eines einpolymerisierten Monomeren aus der Gruppe der 1,4-Diene und

b2) 0-40 Gewichtsprozent eines einpolymerisierten Vinylaromaten, wobei die Gewichtsprozente jeweils bezogen sind auf die Summe aus b1 und b2

sowie

C) 0 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Summe aus den Komponenten A und B,

übliche Zusatzstoffe,

dadurch gekennzeichnet, daß die Polymeren der Weichkomponente B endständig mit Aminogruppen versehen sind:

2. Verwendung der schlagzäh modifizierten Thermoplastmischung nach Anspruch 1 zur Herstellung von Formteilen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 2522

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.4)
X	DE-A-3 140 565 (BASF) * Anspruch 1; Seite 8, Zeilen 15-20 * ---	1,2	C 08 L 35/06 C 08 L 25/04
A,D	EP-A-0 211 395 (BASF) * Anspruch 1 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.4)
			C 08 L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 01-06-1988	Prüfer SCHUELER D.H.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	